云 南 植 物 研 究 2002，**24**（3）：401～405
Acta Botanica Yunnanica

多蕊商陆的化学成分*

熊 江[1]，周 俊[1*]，戴好富[1]，谭宁华[1]，丁中涛[2]
（1 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源国家实验室，云南 昆明 650204；
2 云南大学化学系，云南 昆明 650091）

摘要：从多蕊商陆（*Phytolacca polyandra*）根的乙醇提取物中分到一个新的环二肽、两个已知的环二肽的混合物以及两个甾体化合物。根据化学和光谱数据，它们的化学结构分别确定为：环（脯氨酸－酪氨酸）（1）、环（丙氨酸－亮氨酸）（2）、环（丙氨酸－异亮氨酸）（3）、α－菠甾醇（4）和α－菠甾醇吡喃葡萄糖甙（5）。在商陆科植物中，环肽成分是首次被发现。

关键词：商陆科；多蕊商陆；环二肽；环（脯氨酸－酪氨酸）
中图分类号：Q 946 **文献标识码**：A **文章编号**：0253－2700（2002）03－0401－05

Chemical Constituents from *Phytolacca polyandra*

XIONG Jiang[1]，ZHOU Jun[1*]，DAI Hao-Fu[1]，TAN Ning-Hua[1]，DING Zhong-Tao[2]
（1 *Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China；
（2 *Department of Chemistry*，*Yunnan University*，Kunming 650091，China）

Abstract：There are four species in the genus *Phytolacca* in China. The roots of *P. acinosa* and *P. americana* have been used as a Chinese medicine for the treatment of edema，bronchitis and tumors. A new cyclic dipeptide and a mixture of other two cyclic dipeptide were isolated together with α-spinasterol and α-spinasteryl 3-O-β-D-glucopyranoside from the ethanol extract of the roots of *Phytolacca polyandra*. On the basis of chemical and spectral evidences，their chemical structures were determined as cyclo（-Pro-Tyr-）（**1**），cyclo（-Ala[1]-Leu-）（**2**）and cyclo（-Ala[2]-Ile）（**3**）respectively. Cyclic dipeptides are isolated for the first time from Phytolaccaceae.

Key words：Phytolaccaceae；*Phytolacca polyandra*；Cyclic dipeptides；Cyclo（-Pro-Tyr-）

商陆科商陆属（*Phytolacca* L.）植物约35种，分布于热带至温带地区，绝大部分产南美洲，少数产非洲和亚洲。我国有4种。该属植物商陆（*P. acinosa* Roxb.）和美洲商陆（*P. americana* L.）的干燥根被用作传统中药，其性味苦寒、有毒。用于治疗水肿胀满、二便不通和痈肿疮毒等症。该属植物富含具有多种生理活性的三萜及其配糖体（Spengel，1996；Nielsen等，1995；Susanne等，1993；易杨华等，1990；Harkar等，1984），亦含有抗真菌和抗病毒蛋白（Kataoka等，1992；陶应双等，1991）以及具有增强免疫活性的商陆多糖（Wang，1995；王洪斌等，1993）。同属植物多蕊商陆（*P. polyandra* Batalin）系多年生

* 收稿日期：2001－08－10，2001－12－13接受发表
作者简介：熊江（1961－）女，云南人，助研，主要从事植物化学研究。

草本，分布于甘肃、广西、四川、贵州和云南等地，在部分地区被不同程度地用作中药商陆的代用品。曾报道从中分到两个新的三萜皂甙多蕊商陆皂甙甲和乙（polyandraside A 和 B）（Yi 等，1995）。我们对采自昆明的多蕊商陆进行了研究，从中分到3个环二肽（1－3）和两个甾体化合物（4－5）。这些成分均首次从该植物中获得，而环肽类成分则是首次在商陆科植物中发现。环二肽环（脯氨酸－酪氨酸）（1）是一新化合物；环（丙氨酸－亮氨酸）（2）和环（丙氨酸－异亮氨酸）（3）是以混合物的形式获得，由于含量甚低，未再进一步分离。这一混合物曾在石竹科金铁锁（*Psammosilene tunicoides* W. C. Wu et C. Y. Wu 中发现（丁中涛等，2000）。其余两个甾体化合物分别是 α－菠甾醇和 α－菠甾醇葡萄糖甙。

表1 化合物1的 ^1H 和 ^{13}C NMR 数据（C_5D_5N）

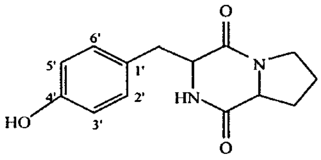
Table 1 ^1H and ^{13}C NMR Data for 1 (in C_5D_5N)

No.	δc	δ_H (mult, *J* = Hz)	COSY	HMBC
Tyrosine				
CO	166.2s			Tyr-NH，Tyr-αH，Tyr-βH_{ab}
α	57.1d	4.54（1H，m）	Tyr-βH_a，Tyr-βH_b	Try-βH_a，Tyr-βH_b，Tyr-NH
β	36.3t	3.60（1H，m）（a）	Tyr-αH，Tyr-βH_b	Tyr-αH，Tyr-2'H，Tyr-6'H
		3.35（1H，m）（b）	Tyr-αH，Tyr-βH_a	
1'	127.8s			Tyr-αH，Tyr-βH_{ab}，Tyr-3'，5'H
2'，6'	131.4d	7.42（2H，d，8.5）	Tyr-3'H，Tyr-5'H	Tyr-βH_a，Tyr-βH_b，Tyr-2'，6'H
3'，5'	116.3d	7.12（2H，d，8.5）	Tyr-2'H，Tyr-6'H	Tyr-3'，5'H
4'	157.9s			Tyr-2'，6'H，Tyr-3'，5'H
NH		8.58（1H，s）		
Proline				
CO	170.0s			Pro-αH
α	59.5d	4.14（1H，m）	Pro-βH_a，Pro-βH_b	Pro-βH_b，Tyr-NH
β	28.8t	2.16（1H，m）（a）	Pro-αH，Pro-βH_b，Pro-γH	Pro-αH，Pro-γH，Pro-δH_{ab}
		1.80（1H，m）（b）	Pro-αH，Pro-βH_a，Pro-γH	
γ	22.6t	1.58（2H，m）	Pro-βH_{ab}，Pro-δH_{ab}	Pro-βH_b，Pro-δH_{ab}
δ	45.4t	3.60（1H，m）（a）	Pro-γH，Pro-δH_b	Pro-βH_b，Pro-γH
		3.35（1H，m）（b）	Pro-γH，Pro-δH_a	

表2 化合物2和3的 ^1H 和 ^{13}C NMR 数据（C_5D_5N）

Table 2 ^1H and ^{13}C NMR Data for 2 and 3 (in C_5D_5N)

2			**3**		
No.	δ_c	δ_H (mult, *J* = Hz)	No.	δ_c	δ_H (mult, *J* = Hz)
Alanine[1]			Alanine[2]		
CO	170.3s		CO	170.0s	
α	51.4d	4.35（1H，m）	α	51.2d	4.35（1H，m）
β	20.8q	1.69（3H，d，6.9）	β	21.1q	1.70（3H，d，6.7）
NH		9.30（1H，s）	NH		9.28（1H，s）
Leucine			Isoleucine		
CO	169.7s		CO	168.2s	
α	54.1d	4.26（1H，m）	α	60.4d	4.18（1H，m）
β	44.2t	2.06，1.83（each1H，m）	β	39.3d	2.28（1H，m）
γ	24.6d	2.07（1H，m）	γ_1	15.7q	1.13（3H，d，7.1）
δ_1	23.4q	0.92（3H，d，6.4）	γ_2	24.8t	2.06，1.71（each 1H，m）
δ_2	21.9q	0.94（3H，d，6.3）	δ	12.2q	0.86（3H，t，7.4）
NH		9.25（1H，m）	NH		9.02（1H，s）



1

结果与讨论

化合物 1 为白色粉末，对茚三酮呈负反应，但用 6 mol/L 盐酸水解后显红色，反应为阳性（Zhou 等，2000）。其红外光谱（ν_{max}^{KBr}：3418，1704，1600，1513，1444，1370 cm^{-1}）指出分子中有胺基、羰基及苯环存在，故初步推定该化合物为环肽。在正离子 FAB-MS 中，出现准分子离子峰：m/z = 261 [M + 1]$^{+}$（基峰），结合^{13}C NMR 谱，确定其分子式为 $C_{14}H_{16}N_2O_3$。在^{1}H 和^{13}C NMR 谱中，低场区出现 2 个肽键 C = O 信号（δ_c：170.0 和 166.2），1 个肽键 NH 信号（δ_H：8.58），提示该化合物可能是环二肽，且其中一个肽键胺基不含质子。由^{13}C NMR DEPT 谱可知，分子中还出现 4 个亚甲基信号（δ_c：36.3t，28.8t，22.6t，45.4t）、6 个次甲基信号（δ_c：57.1d，131.4d，131.4d，116.3d，116.3d，59.2d）及 2 个季碳原子信号（δ_c：127.8s 和 157.9s）。^{1}H NMR 谱指出分子中存在对位二取代的苯环 [δ_H：7.42（2H，d，J = 8.5 Hz），7.12（2H，d，J = 8.5 Hz）]。COSY 指出存在下列基团：p-C_6H_4-（A_2B_2 自旋体系）、-CH_2-CH（XYZ 自旋体系）及-CH-CH_2-CH_2-CH_2-。这些事实指出分子中存在酪氨酸和脯氨酸残基。在 HMBC 谱中，观察到 Pro-αC 与 Tyr-NH 和 Pro-βH_b，Tyr-αC 与 Tyr-NH、Tyr-βH_a 和 Tyr-βH_b 的 C-H 远程偶合相关。因此推定化合物 1 的结构为环（脯氨酸 – 酪氨酸）。

化合物 2 和 3 是一混合物，其比例约为 2∶1，对茚三酮不显色，但用 6 mol/L 盐酸水解后呈正反应（Zhou 等，2000）；正离子 FAB-MS 谱中出现 m/z 为 369 [2M + 1]$^{+}$ 和 184 [M]$^{+\cdot}$ 的峰，结合^{13}C NMR DEPT 谱，确定其分子式为 $C_9H_{16}N_2O_2$。^{1}H 和^{13}C NMR 分别指出有 4 个肽键 NH（δ_H：9.30，9.28，9.25 和 9.02）及 4 个肽键 C = O（δ_C：170.3，170.0，169.7 和 168.2）。利用 2D-NMR 包括 COSY，HMBC，HMQC 进一步分析，发现存在 1 个亮氨酸、1 个异亮氨酸及 2 个丙氨酸残基；在 HMBC 谱中，可观察到 Ala^1-CO 与 Leu-NH、Ala^2-CO 与 Ile-αH 的 C-H 远程偶合相关。因此，化合物 2 和 3 的结构分别推定为环（丙氨酸^1 – 亮氨酸）和环（丙氨酸^2 – 异亮氨酸）。

实验部分

IR 用 Bio-rad FTS-135 仪以 KBr 压片测定；UV 用 UV210A 仪测定；NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 仪测定，TMS 为内标；MS 用 VG Auto Spec 3000 仪测定。各项光谱数据均由昆明植物研究所物理分析仪器组测定。薄层层析硅胶和柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品。多蕊商陆（*Phytolacca polyandra* Batalin）采自云南昆明，由昆明植物研究所龚洵副研究员鉴定。

多蕊商陆的新鲜根 72 kg 切碎后用乙醇冷浸，减压蒸去乙醇，再加入适量水，分别用乙酸乙酯和正丁醇萃取，得乙酸乙酯和正丁醇提取物各 135 g 和 404 g。正丁醇提取物经硅胶柱层，以甲醇 – 三氯甲烷梯度洗脱（2% – 20%），从馏分（8 – 12）（2% 甲醇 – 三氯甲烷洗脱）中得化合物 4（0.42 g）。将盐酸水解茚三酮显色的馏分（16 – 26）1.5 g（2% 甲醇 – 三氯甲烷洗脱）用硅胶柱分离，以甲醇 – 三氯甲烷（2% – 5%）洗脱；再将盐酸水解后茚三酮显色的部分（9 – 11）反复分离，以石油醚 – 乙酸乙酯（1∶1）及乙酸乙酯洗脱，得化合物 1（10 mg），化合物 2 和 3 的混合物 10 mg。乙酸乙酯提取物经反复硅胶柱层析，以丙酮 – 石油醚和甲醇 – 三氯甲烷梯度洗脱，分得 8 个化合物，鉴定了其中的两个化合物 4 和 5。

环（酪氨酸 – 脯氨酸）[cyclo-（-Pro-Tyr），**1**]：白色粉末，$C_{14}H_{16}N_2O_3$，FAB-MS（positive）m/z（%）：

261 [M+1]$^+$ （100），233（16），208（63），194（12），154（17），141（48），107（4），85（27），70（13）；$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3418，1704，1600，1513，1444，1370，1302，1270，1233。^1H **和** ^{13}C NMR **见表** 1。

环（丙氨酸－亮氨酸 [cyclo-（-Ala-Leu-），**2**]：$C_9H_{16}N_2O_2$，FAB-MS（positive）m/z（%）：184 [M]$^+$（83），169（36），157（21），147（73），128（43），114（18），98（19），86（87），69（16）；$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3198，3084，2954，1686，1448，1377，1323，819，769。^1H **和** ^{13}C NMR **见表** 2。**以上数据与文献一致（丁中涛等**，2000）。

环（丙氨酸－异亮氨酸）[cyclo-（-Ala-Ile-），**3**]：$C_9H_{16}N_2O_2$，FAB-MS（positive）m/z（%）：184 [M]$^+$（83），169（36），157（21），147（73），128（43），114（18），98（19），86（87），69（16）；$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3198，3084，2954，1686，1448，1377，1323，819，769。^1H **和** ^{13}C NMR **数据见表** 3。**以上数据与文献一致（丁中涛等**，2000）。

α－**菠甾醇**（α-spinaterol，**4**）：**无色针状或片状结晶（丙酮－石油醚）**，$C_{29}H_{48}O$，FAB-MS（positive）m/z（%）：412 [M]$^+$（53），411（44），395（57），391（40），271（38），255（11），149（14），113（10），83（100），69（46），55（55）；$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3340，1664，1469，1449，1381，1372，1042，971；^1H NMR（400 MHz，C_5D_5N）δ：0.52（3H，s，CH_3），0.78－0.80（9H，m，3×CH_3），0.82（3H，d，6.2，CH_3），1.00（3H，d，6.6，CH_3），3.57（1H，m，3－αH），5.00（1H，dd，15.1，8，6，C＝CH），5.16－5.10（2H，m，C＝CH）；^{13}C NMR（100 MHz，C_5D_5N）δ：37.2t（1－C），31.2t（2－C），71.1d（3－C），38.1（4－C），40.3d（5－C），29.7t（6－C），117.5d（7－C），139.6s（8－C），49.5d（9－C），34.3s（10－C），21.6t（11－C），39.5t（12－C），43.3s（13－C），55.2d（14－C），23.0t（15－C），28.5t（16－C），56.0d（17－C），12.1q（18－C），13.0q（19－C），40.8d（20－C），21.1q（21－C），138.1d（22－C），129.5d（23－C），51.3d（24－C），31.9d（25－C），21.4q（26－C），19.0q（27－C），25.4t（28－C），12.2q（29－C）。**以上数据与文献一致**（Ishii **等**，1980）。

α－**菠甾醇** β-D-**吡喃葡萄糖甙**（α-spinasteryl β-D-glucopyranoside，**5**）：**无色片状结晶（甲醇－氯仿）**，$C_{35}H_{58}O_6$，EI-MS（%）：575 [M+1]$^+$（5），412（20），395（14），299（10），271（32），255（27），147（17），81（47），69（64），43（100）；$IR\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3390，1662，1447，1369，1075，1031；^1H NMR（400 MHz，C_5D_5N）δ：0.58，0.71（**各** 3H，s，2×CH_3），0.84－0.93（6H，m，2×CH_3），0.98（3H，d，6.5，CH_3），1.1（3H，d，6.5，CH_3），4.0（1H，m，3－αH），4.0（1H，m，glc-H），4.0（1H，t，8.1，glc-H），4.32－4.24（2H，m，glc-H），4.41（1H，dd，11.7，5.3，glc-6-H_a），4.58（1H，dd，11.7，1.6，glc-6-H_b），5.03（1H，d，7.9，glc-1-H），5.05（1H，dd，15.1，8.8，C＝CH），5.07－5.23（2H，m，C＝CH）；^{13}C NMR（100 MHz，C_5D_5N）δ：37.4t（1－C），30.1t（2－C），78.4d（3－C），34.8t（4－C），40.3d（5－C），30.1t（6－C），117.9d（7－C），139.6s（8－C），49.7d（9－C），34.6s（10－C），21.8t（11－C），39.9t（12－C），43.7s（13－C），55.4d（14－C），23.4t（15－C），28.3t（16－C），56.2d（17－C），12.1q（18－C），13.1q（19－C），41.1d（20－C），21.3q（21－C），138.7d（22－C），129.8d（23－C），51.5d（24－C），32.2d（25－C），21.7q（26－C），19.3q（27－C），25.7t（28－C），12.3q（29－C），102.4d（glc－1－C），75.4d（glc－2－C），77.3d（glc－3－C），71.9d（glc－4－C），78.7d（glc－5－C），63.1t（glc－6－C）。**以上数据与文献一致**（Ishii **等**，1980）。

〔参 考 文 献〕

Ding ZT（**丁中涛**），Zhou J（**周俊**），Tan NH（**谭宁华**）*et al*，2000. Cyclic dipeptides from the Root of *Psammosilene tunicoides* [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*（**中草药**），**31**（11）：803—805

Harkar S，Razdan TK，Waight ES，1984. Further Triterpenoids and ^{13}C NMR Spectra of Oleanane Derivatives from *Phytolacca acino-*

sa［J］. *Phytochemistry*，**23**（12）：2893—2898

Ishii H，Nakamura M，Seo S，*et al*，1980. Isolation，Characterization，and Nuclear Magnetic Resonance Spectra of New Saponins from the Roots of *Bupleurum falcatum* L［J］. *Chem Pharm Bull*，**28**（8）：2367—2383

Kataoka J，Noriyuki H，Chikara M，*et al*，1992. Isolation and Analysis of a Genomic Clone Encoding a Pokeweed Protein［J］. *Plant Mol Biol*，**20**：879—885

Nielsen SE，Anthoni U，Christophersen C，*et al*，1995. Triterpenoid Saponins from *Phytolacca rivinoides* and *Phytolacca bogotensis*［J］. *Phytochemistry*，**39**（3）：635—630

Spengel SM，1996. Two Pentacyclic Triterpenes from *Phytolacca dodecandra* Roots［J］. *Phytochemistry*，**43**（1）：179—182

Tao YS（陶应双），Hu Z（胡忠），1991. Isolation and Characterization of antifungal Proteins from the Roots of *Phytolacca americana*（Pokeweed）［J］. *Acta Botanica Yunnanica*（云南植物研究），**13**（4）：417—424

Thiilborg ST，Christensen SB，Cornett C，*et al*，1993. Molluscicidal Saponins from *Phytolacca Dodecandra*［J］. *Phytochemistry*，**32**（5）：1167—1171

Wang HB（王洪斌），Zheng QY（郑钦秋），Ju DW（鞠佃文）*et al*，1993. Effects of *Phytolacca acinosa* Polysaccharide on Splenic Lymphocyte Proliferation and Cytokine Secretion from Splenic Lymphocyte and Macrophage［J］. *Acta Pharmaceutica Sinica*（药学学报），**28**（10）：732—737

Wang HB，Chen WZ，Bao EJ，*et al*，1995. Effects of *Phytolacca acinosa* Polysaccharides I Combined with Interleukin－2 on the Cytotoxigity of Murine Splenocytes Against Tumor Cell［J］. *Acta Pharmaceutica Sinica*（药学学报），**30**（6）：401—407

Yi YH（易杨华），Huang X（黄翔），1990. Isolation and Identification of Three New Saponins from *Phytolacca esculenta*［J］. *Acta Pharmaceutica Sinica*（药学学报），**25**（10）：745—749

Yi YH，Zhang JM，Zheng HC，*et al*，1995. New Saponins from the Roots of *Phytolacca polyandra*［J］. *Journal of Natural Products*，**58**（12）：1880—1882

Zhou J，Tan NH，2000. Application of a New TLC Chemical Method for Detection of Cyclopeptides in Plants［J］. *Chinese Science Bulletin*，**45**（20）：1825—1831